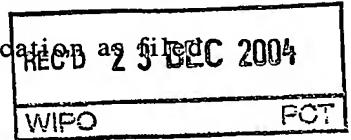


日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application filed as filed 23 DEC 2004  
with this Office.



出願年月日  
Date of Application: 2003年11月10日

出願番号  
Application Number: 特願2003-379491

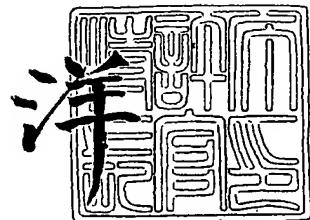
[ST. 10/C]: [JP2003-379491]

出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

小川



特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P37309  
【提出日】 平成15年11月10日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 D01F 9/14  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター  
一内  
【氏名】 櫻井 博志  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター  
一内  
【氏名】 伴 哲夫  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター  
一内  
【氏名】 平田 滋己  
【発明者】  
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター  
一内  
【氏名】 佐脇 透  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003001  
【氏名又は名称】 帝人株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100099678  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 三原 秀子  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 206048  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0203001

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

(1) 热可塑性樹脂 100 重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の热可塑性炭素前駆体 1 ~ 150 重量部からなる混合物からメルトプロー法により前駆体纖維を形成する工程、

(2) 前駆体纖維を安定化処理に付して前駆体纖維中の热可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体纖維を形成する工程、

(3) 安定化前駆体纖維から热可塑性樹脂を除去して纖維状炭素前駆体を形成する工程、

(4) 纖維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程、  
を経る、炭素纖維の製造方法。

## 【請求項 2】

(1) の工程において形成された前駆体纖維径が 0.01 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲である、請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 3】

(1) の工程において形成された前駆体纖維径が 0.05 ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲である、請求項 1 記載の製造方法。

## 【請求項 4】

(2) の工程において、安定化処理をハロゲンと酸素の混合ガス下で実施する、請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の製造方法。

## 【請求項 5】

ハロゲンガスとして沃素を用いる、請求項 4 記載の製造方法。

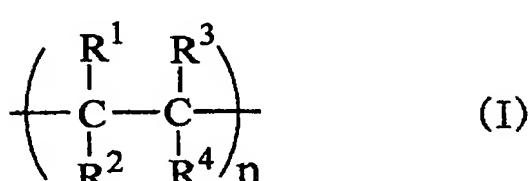
## 【請求項 6】

ピッチがメソフェーズピッチである、請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の製造方法。

## 【請求項 7】

熱可塑性樹脂が下記式 (I)

## 【化 1】



(式 (I) 中、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, および R<sup>4</sup> は、各々独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 15 のアルキル基、炭素数 5 ~ 10 のシクロアルキル基、炭素数 6 ~ 12 のアリール基および炭素数 6 ~ 12 のアラルキル基なる群から選ばれ、n は 20 以上の整数を示す。)

で表される熱可塑性樹脂である、請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の製造方法。

## 【請求項 8】

熱可塑性樹脂がポリ-4-メチルペンテン-1 またはその共重合体である、請求項 7 記載の製造方法。

## 【請求項 9】

熱可塑性樹脂がポリエチレンである、請求項 7 記載の製造方法。

## 【請求項 10】

請求項 1 記載の製造方法によって得られた、纖維径が 1  $\mu\text{m}$  未満の極細炭素纖維からなる不織布。

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素繊維の製造方法

【技術分野】

【0001】

炭素繊維を製造する方法に関する。更に詳しくは、極細炭素繊維、具体的には繊維径が  $1 \mu\text{m}$  未満である炭素繊維を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

メルトブロー法によるピッチ系炭素繊維の製造方法は知られており、例えばパイプ状の紡糸ピッチノズルの周囲に同心円状に配置したガス流路管から気体を噴出させることにより、吐出された繊維状ピッチの細径化を図る方法（例えば、特許文献1を参照。）、ピッチ吐出ノズル列の両側にスリット状の気体噴出孔を設け、噴出孔から噴出したピッチに接触させることで繊維状ピッチの細径化を図る方法（例えば、特許文献2を参照。）などが開示されている。これらの方法では、従来よりも繊維径の細い炭素繊維を製造することができるが、これらの方法で得られる炭素繊維の繊維径は平均で  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  程度であり、これよりも細い極細炭素繊維を得ることは実質上困難であった。

【0003】

一方で、極細炭素繊維を製造する方法として、フェノール樹脂とポリエチレンとの複合繊維から極細炭素繊維を製造する方法（例えば、特許文献3を参照）が開示されている。

【0004】

該方法の場合、繊維径が数百  $\text{nm}$  の極細炭素繊維を得ることができるが、フェノール樹脂は完全非晶であるため、配向形成しにくく、且つ難黒鉛化性であるため、得られる極細炭素繊維の強度は十分なものでは無く、弾性率の発現も期待できない等の問題があった。また、この方法で得られた極細炭素繊維は短繊維であって、不織布状の形態を保持させることができた。

【0005】

【特許文献1】特許第2680183号公報

【特許文献2】特開2000-8227号公報（第1-2頁）

【特許文献3】特開2001-73226号公報（第3-4頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、上記従来技術では未だ達成できていなかった、高強度かつ高弾性率を有する極細炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは上記従来技術に鑑み鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の目的は、

（1）熱可塑性樹脂100重量部並びにピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリベンゾアゾールおよびアラミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性炭素前駆体1～150重量部からなる混合物からメルトブロー法により前駆体繊維を形成する工程、

（2）前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維を形成する工程、

（3）安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、

（4）繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程、  
を経る、炭素繊維の製造方法によって達成することができる。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、繊維の分岐構造が少ない高強度・高弾性率の極細炭素繊維を効率的かつ安価に製造することができる。得られる極細炭素繊維は、高機能フィルター、電池用電極基材等に利用することができ、その工業的意義は大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明を（1）熱可塑性樹脂、（2）熱可塑性炭素前駆体、（3）熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる混合物の製造、（4）炭素繊維を製造する方法、（5）炭素繊維からなる不織布の順に詳細に説明する。

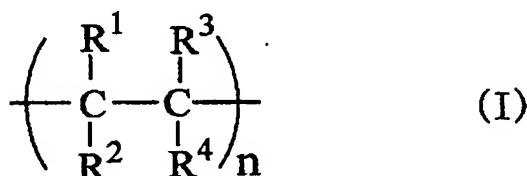
【0010】

（1）熱可塑性樹脂

本発明で使用する熱可塑性樹脂は、安定化前駆体繊維を製造後、容易に除去される必要がある。このため、酸素または不活性ガス雰囲気下、350℃以上600℃未満の温度で5時間保持することで、初期重量の15wt%以下、より好ましくは10wt%以下、さらには5wt%以下にまで分解する熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。このような熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン、ポリメタクリレート、ポリメチルメタクリレート等のポリアクリレート系ポリマー、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステルカーボネート、ポリサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド等が好ましく使用される。これらの中でもガス透過性が高く、容易に熱分解しうる熱可塑性樹脂として、例えば下記式（I）で表されるポリオレフィン系の熱可塑性樹脂やポリエチレンなどが好ましく使用される。

【0011】

【化1】



（式（I）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、およびR<sup>4</sup>は、各々独立に、水素原子、炭素数1～15のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基および炭素数6～12のアラルキル基なる群から選ばれ、nは20以上の整数を示す。）

【0012】

上記式（I）で表される化合物の具体的な例としては、ポリ-4-メチルペンテン-1やポリ-4-メチルペンテン-1の共重合体、例えばポリ-4-メチルペンテン-1にビニル系モノマーが共重合したポリマーなどや、ポリエチレンを例示することができ、ポリエチレンとしては、高圧法低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのエチレンの単独重合体またはエチレンとα-オレフィンとの共重合体；エチレン・酢酸ビニル共重合体などのエチレンと他のビニル系单量体との共重合体等が挙げられる。

【0013】

エチレンと共に重合されるα-オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。他のビニル系单量体としては、例えば、酢酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル等の（メタ）アクリル酸およびそのアルキルエステルなどが挙げられる。

【0014】

また、本発明の熱可塑性樹脂は熱可塑性炭素前駆体と容易に溶融混練できるという点から、非晶性の場合、ガラス転移温度が250℃以下、結晶性の場合、結晶融点が300℃以下であることが好ましい。

## 【0015】

## (2) 热可塑性炭素前駆体

本発明に用いられる熱可塑性炭素前駆体は、酸素または酸素／ハロゲンの混合ガス雰囲気下、200℃以上350℃未満で2～30時間保持した後、次いで350℃以上500℃未満の温度で5時間保持することで、初期重量の80wt%以上が残存する熱可塑性炭素前駆体を用いるのが好ましい。上記条件で、残存量が初期重量の80%未満であると、熱可塑性炭素前駆体から充分な炭化率で炭素繊維を得ることができず、好ましくない。

## 【0016】

より好ましくは、上記条件において初期重量の85%以上が残存することである。上記条件を満たす熱可塑性炭素前駆体としては、具体的にはレーヨン、ピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリ $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、ポリカルボジイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンゾアゾール、およびアラミド類等が挙げられ、これらの中でピッチ、ポリアクリロニトリル、ポリカルボジイミドが好ましく、ピッチがさらに好ましい。

## 【0017】

またピッチの中でも一般的に高強度、高弾性率の期待されるメソフェーズピッチが好ましい。なお、メソフェーズピッチとは溶融状態において光学的異方性相（液晶相）を形成しうる化合物を指す。メソフェーズピッチの原料としては石炭や石油の蒸留残渣を使用してもよく、有機化合物を使用しても良いが、安定化や炭素化もしくは黒鉛化のしやすさから、ナフタレン等の芳香族炭化水素を原料としたメソフェーズピッチを用いるのが好ましい。上記熱可塑性炭素前駆体は熱可塑性樹脂100重量部に対し1～150重量部、好ましくは5～100重量部を使用しうる。

## 【0018】

## (3) 热可塑性樹脂と热可塑性炭素前駆体とからなる混合物の製造

本発明で使用する混合物は、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から製造される。本発明で使用する混合物から、繊維径が1μm未満である炭素繊維を製造するためには、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50μmとなるのが好ましい。熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂（I）中への分散径が0.01～50μmの範囲を逸脱すると、高性能複合材料用としての炭素繊維を製造することが困難となることがある。熱可塑性炭素前駆体の分散径のより好ましい範囲は0.01～30μmである。また、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる混合物を、300℃で3分保持した後、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中への分散径が0.01～50μmであることが好ましい。

## 【0019】

一般に、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との溶融混練で得た混合物を、溶融状態で保持しておくと時間と共に熱可塑性炭素前駆体が凝集するが、熱可塑性炭素前駆体の凝集により、分散径が50μmを超えると、高性能複合材料用としての炭素繊維を製造することが困難となることがある。熱可塑性炭素前駆体の凝集速度の程度は、使用する熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との種類により変動するが、より好ましくは300℃で5分以上、さらに好ましくは300℃で10分以上、0.01～50μmの分散径を維持していくことが好ましい。なお、混合物中で熱可塑性炭素前駆体は島相を形成し、球状あるいは楕円状となるが、本発明で言う分散径とは混合物中で熱可塑性炭素前駆体の球形の直径または楕円体の長軸径を意味する。

## 【0020】

熱可塑性炭素前駆体の使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して1～150重量部、好ましくは5～100重量部である。熱可塑性炭素前駆体の使用量が150重量部を超えると所望の分散径を有する熱可塑性炭素前駆体が得られず、1重量部未満であると目的とする炭素繊維を安価に製造する事ができない等の問題が生じるため好ましくない。

## 【0021】

熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とから混合物を製造する方法は、溶融状態における混練が好ましい。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の溶融混練は公知の方法を必要に応じて用いる事ができ、例えば一軸式溶融混練押出機、二軸式溶融混練押出機、ミキシング

ロール、バンバリーミキサー等が挙げられる。これらの中で上記熱可塑性炭素前駆体を熱可塑性樹脂に良好にミクロ分散させるという目的から、同方向回転型二軸式溶融混練押出機が好ましく使用される。溶融混練温度としては100℃～400℃で行なうのが好ましい。溶融混練温度が100℃未満であると、熱可塑性炭素前駆体が溶融状態にならず、熱可塑性樹脂とのミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、400℃を超える場合、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の分解が進行するためいずれも好ましくない。溶融混練温度のより好ましい範囲は150℃～350℃である。また、溶融混練の時間としては0.5～20分間、好ましくは1～15分間である。溶融混練の時間が0.5分間未満の場合、熱可塑性炭素前駆体のミクロ分散が困難であるため好ましくない。一方、20分間を超える場合、炭素繊維の生産性が著しく低下し好ましくない。

#### 【0022】

本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体から溶融混練により混合物を製造する際に、酸素ガス含有量10%未満のガス雰囲気下で溶融混練することが好ましい。本発明で使用する熱可塑性炭素前駆体は酸素と反応することで溶融混練時に変性不融化してしまい、熱可塑性樹脂中へのミクロ分散を阻害することがある。このため、不活性ガスを流通させながら溶融混練を行い、できるだけ酸素ガス含有量を低下させることが好ましい。より好ましい溶融混練時の酸素ガス含有量は5%未満、さらには1%未満である。上記の方針を実施することで、炭素繊維からなる不織布を製造するための、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を製造することができる。

#### 【0023】

##### (4) 炭素繊維を製造する方法

本発明の炭素繊維は、上述の熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる混合物をメルトブロー法に供することによって製造することができる。即ち、本発明の炭素繊維からなる不織布は、(4-1) 热可塑性樹脂100重量部と熱可塑性炭素前駆体1～150重量部からなる混合物をメルトブロー法より前駆体繊維を形成する工程、(4-2) 前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維を形成する工程、(4-3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程、そして、(4-4) 繊維状炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する工程を経ることで製造される。各工程について、以下に詳細に説明する。

#### 【0024】

##### (4-1) 热可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体からなる混合物から前駆体繊維を形成する工程

本発明では、熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体の溶融混練で得た混合物から、メルトブロー法により前駆体繊維を形成する。メルトブローの条件としては、吐出ダイ温度が150～400℃、ガス温度が150～400℃の範囲が好適に用いられる。熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体との混合物を溶融混練し、その後ダイより吐出する際、溶融混練した後溶融状態のままで配管内を送液し吐出ダイまで連続的に送液するのが好ましく、溶融混練から紡糸口金吐出までの移送時間は10分以内である事が好ましい。メルトブローの気体噴出速度は、前駆体繊維の繊維径に影響するが、気体噴出速度は、通常2000～100m/sであり、より好ましくは1000～200m/sである。

#### 【0025】

##### (4-2) 前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維を形成する工程

本発明の製造方法における第二の工程では、メルトブロー法で作成した前駆体繊維を安定化処理に付して前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維を形成する。熱可塑性炭素前駆体の安定化は炭素化もしくは黒鉛化された炭素繊維からなる不織布を得るために必要な工程であり、これを実施せず次工程である熱可塑性樹脂の除去を行った場合、熱可塑性炭素前駆体が熱分解したり融着したりするなどの問題が生じる。

#### 【0026】

該安定化の方法としては酸素などのガス気流処理、酸性水溶液などの溶液処理など公知

の方法で行なう事ができるが、生産性の面からガス気流下での不融化が好ましい。使用するガス成分としては上記熱可塑性樹脂への浸透性および熱可塑性炭素前駆体への吸着性の点から、また熱可塑性炭素前駆体を低温で速やかに不融化させ得るという点から酸素および／またはハロゲンガスを含む混合ガスである事が好ましい。ハロゲンガスとしては、フッ素ガス、塩素ガス、臭素ガス、沃素ガスを挙げることができるが、これらの中でも臭素ガス、沃素ガス、特に沃素ガスが好ましい。ガス気流下での不融化の具体的な方法としては、温度50～350℃、好ましくは80～300℃で、5時間以下、好ましくは2時間以下で所望のガス雰囲気中で処理する事が好ましい。

### 【0027】

また、上記不融化により前駆体繊維中に含まれる熱可塑性炭素前駆体の軟化点は著しく上昇するが、所望の極細炭素繊維を得るという目的から軟化点が400℃以上となる事が好ましく、500℃以上である事がさらに好ましい。上記の方法を実施することで、前駆体繊維中の熱可塑性炭素前駆体を安定化して安定化前駆体繊維を得ることができる。

### 【0028】

#### (4-3) 安定化前駆体繊維から熱可塑性樹脂を除去して繊維状炭素前駆体を形成する工程

本発明の製造方法における第三の工程は安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を熱分解で除去するものであり、具体的には安定化前駆体繊維中に含まれる熱可塑性樹脂を除去し、安定化された繊維状炭素前駆体のみを分離し、繊維状炭素前駆体を形成する。この工程では、繊維状炭素前駆体の熱分解をできるだけ抑え、かつ熱可塑性樹脂を分解除去し、繊維状炭素前駆体のみを分離する必要がある。

### 【0029】

熱可塑性樹脂の除去は、酸素存在雰囲気および不活性ガス雰囲気のどちらでもよい。酸素存在雰囲気で熱可塑性樹脂を除去する場合には、350℃以上600℃未満の温度で除去する必要がある。なお、ここで言う酸素存在雰囲気下とは、酸素濃度が1～100%のガス雰囲気を指しており、酸素以外に二酸化炭素、窒素、アルゴン等の不活性ガスや、沃素、臭素等の不活性ガスを含有していても良い。これら条件の中でも、特にコストの関係から空気を用いることが特に好ましい。

### 【0030】

安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を除去する温度が350℃未満のときには、繊維状炭素前駆体の熱分解は抑えられるものの、熱可塑性樹脂の熱分解を充分行なうことができず好ましくない。また、600℃以上であると、熱可塑性樹脂の熱分解は充分行なうことができるものの、繊維状炭素前駆体の熱分解も起こってしまい、結果として熱可塑性炭素前駆体から得られる炭素繊維の炭化収率を低下させてしまい好ましくない。

### 【0031】

安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を分解する温度としては、酸素雰囲気下380～500℃であることが好ましく、特に400～450℃の温度範囲で、0.5～10時間処理するのが好ましい。上記処理を施すことで、使用した熱可塑性樹脂の初期重量の15wt%以下にまで分解される。また、使用した熱可塑性炭素前駆体の初期重量の80wt%以上が繊維状炭素前駆体として残存する。

### 【0032】

また、不活性ガス雰囲気下で熱可塑性樹脂を除去する場合には、350℃以上600℃未満の温度で除去する必要がある。なお、ここで言う不活性ガス雰囲気下とは、酸素濃度30ppm以下、より好ましくは20ppm以下の二酸化炭素、窒素、アルゴン等のガスをさす。なお、沃素、臭素等のハロゲンガスを含有していても良い。

### 【0033】

なお、本工程で使用する不活性ガスとしては、コストの関係から二酸化炭素と窒素が好ましく用いることができ、窒素が特に好ましい。安定化前駆体繊維からなる不織布に含まれる熱可塑性樹脂を除去する温度が350℃未満のとき、繊維状炭素前駆体の熱分解は抑えられるものの、熱可塑性樹脂の熱分解を充分行なうことができず好ましくない。また、

600℃以上であると、熱可塑性樹脂の熱分解は充分行なうことができるものの、繊維状炭素前駆体の熱分解も起こってしまい、結果として熱可塑性炭素前駆体から得られる炭素繊維からなる不織布の炭化収率を低下させてしまい好ましくない。安定化前駆体繊維に含まれる熱可塑性樹脂を分解する温度としては、不活性ガス雰囲気下380～550℃とすることが好ましく、特に400～530℃の温度範囲で、0.5～10時間処理するのが好ましい。上記処理を施することで、使用した熱可塑性樹脂の初期重量の15wt%以下にまで分解される。また、使用した熱可塑性炭素前駆体の初期重量の80wt%以上が繊維状炭素前駆体として残存する。

#### 【0034】

##### (4-4) 繊維状炭素前駆体からなる不織布を炭素化もしくは黒鉛化する工程

本発明の製造方法における第四の工程は、熱可塑性樹脂を初期重量の15wt%以下にまで除いた繊維状炭素前駆体を不活性ガス雰囲気中で炭素化もしくは黒鉛化し炭素繊維を製造するものである。本発明において繊維状炭素前駆体は不活性ガス雰囲気下での高温処理により炭素化もしくは黒鉛化し、所望の炭素繊維となる。得られる炭素繊維の繊維径としては0.001μm～1μmであることが好ましい。

#### 【0035】

繊維状炭素前駆体からなる不織布の炭素化もしくは黒鉛化は公知の方法で行なうことができる。使用される不活性ガスとしては窒素、アルゴン等があげられ、温度は500℃～3500℃、好ましくは800℃～3000℃である。なお、炭素化もしくは黒鉛化する際の、酸素濃度は20ppm以下、さらには10ppm以下であることが好ましい。上記の方法を実施することで、炭素繊維を製造することができる。

#### 【0036】

##### (5) 炭素繊維からなる不織布

上述の通りの製造方法を実施することで、繊維径が1μm未満である炭素繊維を製造することができる。なお、本発明では上記方法で作成した炭素繊維が不織布の形態であっても良い。なお、本願発明で言う不織布とは繊維径0.001～20μmの繊維が複雑に絡み合ってできた厚み1μm～100000μmの面状形態を指す。

#### 【0037】

本方法で得られた炭素繊維からなる不織布は、その繊維径が0.001～1μmである炭素繊維から構成される。本方法で得られた炭素繊維からなる不織布は、その炭素繊維同士が複雑に絡み合うことで不織布形態を維持しているが、その形態保持をより強固するために、炭素繊維間で一部融着が起こっていても良い。

#### 【0038】

本発明の炭素繊維からなる不織布は、炭素繊維からなる不織布数枚を重ねて、一枚のフェルト状またはマット状にしても良い。また、炭素繊維の製造過程で形成される前駆体繊維からなる不織布、安定化前駆体繊維からなる不織布、繊維状炭素前駆体からなる不織布を複数枚重ねてから各次工程を経ることで、一枚の炭素繊維からなるフェルトまたはマットを製造しても良い。

#### 【実施例】

#### 【0039】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれにより何等限定を受けることは無い。尚、本発明において、前駆体繊維の繊維径、炭素繊維径は走査電子顕微鏡S-2400（株式会社日立製作所製）にて測定した。

#### 【0040】

#### 【実施例1】

熱可塑性樹脂としてポリ-4-メチルペンテノ-1（TPX：グレードRT-18[三井化学株式会社製]）100重量部と熱可塑性炭素前駆体としてメソフェーズピッチAR-HP（三菱ガス化学株式会社製）11.1部を同方向二軸押出機（株式会社日本製鋼所製TEX-30、バレル温度290℃、窒素気流下）で溶融混練して混合物を作成した。この条件で得られた混合物の、熱可塑性炭素前駆体の熱可塑性樹脂中の分散径は0.05

～2 μmであった。また、この混合物を300℃で10分間保持したが、熱可塑性炭素前駆体の凝集は認められず、分散径は0.05～2 μmであった。

【0041】

次いで、上記混合物をメルトブロー法により不織布としたが、その際には、330℃で吐出孔より吐出し、吐出孔直下で350℃、500m／分の空気を溶融状態にある纖維に吹き付けることで、纖維径0.5～5 μmの前駆体纖維からなる不織布を作成した。

【0042】

この前駆体纖維からなる不織布10重量部に対して0.5重量部の沃素とが含有されるように、空気とともに1リットル容積の耐圧ガラス内に仕込み、180℃で10時間保持して安定化処理を施すことで、安定化前駆体纖維からなる不織布を作成した。

【0043】

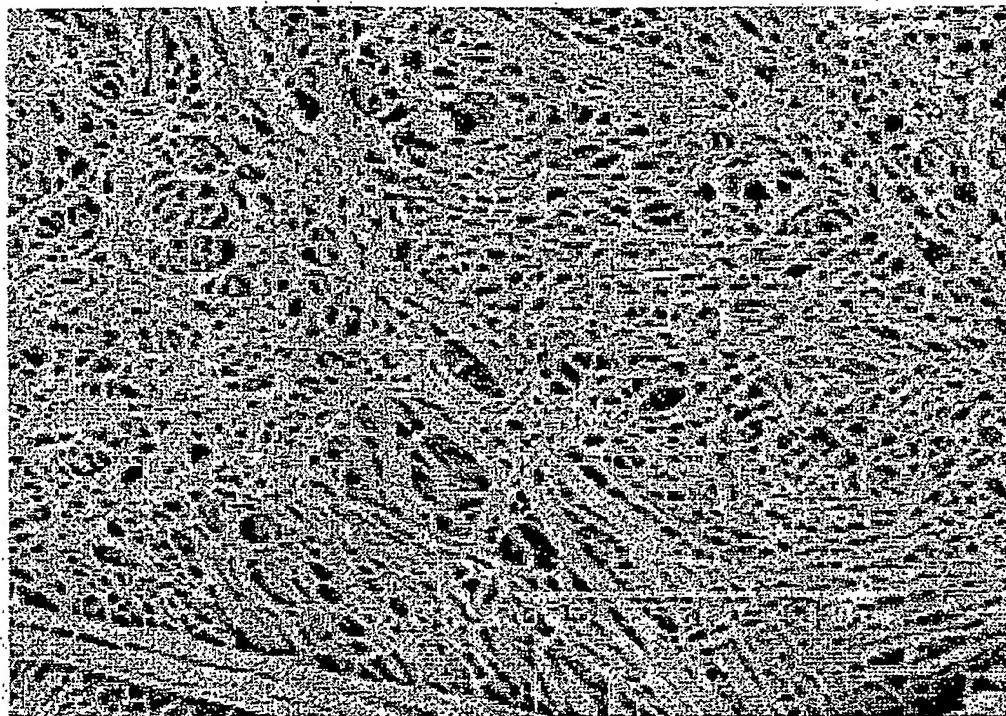
次に、安定化前駆体纖維からなる不織布を窒素ガス雰囲気下、昇温速度5℃／分で550℃まで昇温することで熱可塑性樹脂を除去して纖維状炭素前駆体からなる不織布を作成した。この纖維状炭素前駆体からなる不織布を窒素ガス雰囲気下、室温から昇温速度10℃／分で1000℃まで昇温することで炭素纖維からなる不織布を作成した。得られた不織布の炭素纖維径は、100～300 nm前後であった。また、不織布の厚みは約30 μmであった。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】実施例1の操作で得られた炭素纖維からなる不織布の表面を走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製「S-2400」）により撮影した写真図（撮影倍率5000倍）であって、図右下の目盛りは10 μmである。

【書類名】 図面  
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】高強度かつ高弾性率を有する極細炭素繊維および極細炭素繊維からなる不織布の製造方法を提供すること。

【解決手段】熱可塑性樹脂と熱可塑性炭素前駆体とからなる混合物をメルトブロー法により不織布状とした後、熱可塑性炭素前駆体を安定化してから熱可塑性樹脂を除去し、更に、熱可塑性炭素前駆体を炭素化もしくは黒鉛化する。

【選択図】図1

特願 2003-379491

出願人履歴情報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
氏名 帝人株式会社